

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(41)

67

(11) Publication number : 05-064738

(43) Date of publication of application : 19.03.1993

(51) Int.CI.

B01J 13/00
B01D 61/36
C01B 33/145
C01F 7/02

(21) Application number : 03-228924

(71) Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22) Date of filing : 09.09.1991

(72) Inventor : KURAMOTO TORU
HAMANA TAKANORI
YOSHINO MIKIO

(54) PRODUCTION OF ORGANOSOL

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an organosol utilized in various uses such as paint, a polymer or a hard coat agent and using an org. solvent as a dispersing medium.

CONSTITUTION: An organosol is produced by removing water from a sol composed of a colloidal oxide particle and a mixed dispersing medium consisting of water and an org. medium by utilizing a pervaporation membrane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-64738

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 13/00	C	6345-4G		
B 01 D 61/36		8014-4D		
C 01 B 33/145		6971-4G		
C 01 F 7/02	E	9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号	特願平3-228924	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成3年(1991)9月9日	(72)発明者	倉本 透 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	濱名 孝徳 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(72)発明者	芳野 幹雄 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 オルガノゾルの製造方法

(57)【要約】

【目的】塗料、ポリマー、ハードコート剤等の用途に利用される、有機溶剤を分散媒とするオルガノゾルの製造方法を提供する。

【構成】コロイド状酸化物粒子と水および有機溶媒の混合分散媒からなるゾルからバーベーバレーション膜を利用して水を除去することを特徴とする。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】コロイド状酸化物粒子と水および有機溶媒の混合分散媒からなるソルからバーベーバレーション膜を利用して水を除去することを特徴とするオルガノソルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルコール、エーテル、エスチル、ケトン等の水溶性有機溶剤を分散媒とするオルガノソルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその解決しようとする課題】水性ソルとしては、シリカソル、アルミナソル、鉄ソルなどが知られているが、中でもシリカソルは古くから大量に使用されている重要な工業材料のひとつである。

【0003】シリカソルの製造法としてはイオン交換法、酸中和法および電気透析法等が知られているが、通常、工業的に利用されるシリカソルの製造方法は経済的に有利なイオン交換法が主流である。しかしながら、通常のシリカソルは分散媒が水であるため、塗料、ポリマー、ハードコート剤等の用途に利用される場合、分散性が悪く、マトリックス中にシリカソルが均一に分散した有機樹脂あるいは塗膜を得ることは困難であった。そこで、有機物との親和性を改良するため、シリカソルの分散媒を水から有機溶媒に置換することが必要となった。

【0004】従来、シリカのオルガノソルを製造する方法としては、①水性シリカソルに、水と共に沸組成を形成する極性有機溶媒を混合し、共沸させて水を除去する方法（米国特許第2,285,448～2,285,449号）、②限外ろ過膜で脱水する方法（特公平2-1087号）、③高性能遠心分離機を利用してソル中のシリカを固液分離後、有機溶媒に再分散させる方法（特開昭64-42314号）および④ゼオライトによる脱水方法（特公昭42-14698号）等が知られている。

【0005】しかしながら、①の共沸蒸留法は、加熱時にシリカ粒子の衝突に伴う凝集作用が起るため、ソルの安定性が低下するのみならず、有機溶媒の損失が避けられず、また、多量のエネルギーを消費せざるを得ない。②の限外ろ過法は、本来、限外ろ過膜が固液分離のための分離膜であるため、水ーアルコールのような液液分離には効率的でない。また、③の遠心分離法は、水性ソル中のシリカ粒子の粒径が、通常、5～100nmと超微粒子であるため、分離操作が容易でなく、さらには、シリカ粒子上の付着水や吸着水の除去が困難であるため、コロイド状シリカへの応用には不適である。また、④のゼオライトによる脱水方法は、ゼオライト自身が高価でしかも煩雑な再生処理が必須である。

【0006】水性アルミナソルからオルガノソルを製造する場合も、従来法①～④に述べた欠点が当てはまる。本発明は、上記従来法の欠点を解消し、有機溶媒の損失

量が少なく、高濃度かつ安定でしかも水分含有量の少ないオルガノソルの製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭意検討の結果、バーベーバレーション膜を利用して有機溶媒中の水を除去する方法に着目し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、コロイド状酸化物粒子と水および有機溶媒の混合分散媒からなるソルからバーベーバレーション膜を利用して水を除去することを特徴とするオルガノソルの製造方法を提供するものである。

【0008】本発明に使用される酸化物ソルとしては、シリカソル（コロイダルシリカ）、アルミナソル、鉄ソルなどをあげることができるが、特に、シリカソルおよびアルミナソルが好ましい。

【0009】本発明を実施するにあたり、出発原料である水性シリカソルとしては、ケイ酸ナトリウム水溶液のイオン交換法、シリカハイドロゲルの中和解膠法およびファインシリカの分散スラリー法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0010】水性ソル中のシリカ粒子の粒径は限定されるものではないが、4～500nmの範囲が用途的に好ましい。水性ソルのシリカ濃度は20～50%の範囲が一般的であるが、オルガノシリカソルとしては、シリカ濃度20%以上のものが工業上重要である。但し、実際の場合、溶媒で稀釈後使用する用途例の多いことは言うまでもない。

【0011】水性アルミナソルは、高純度金属アルミニウム粉末を塩酸と反応させることによって得られる。水性ソルの水を溶媒置換する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン等のケトン類および酢酸エチル等のエスチル類およびこれらの混合物が使用可能であるが、これらの例示に限定されるものではない。水溶媒と有機溶媒の混合物からなるソルは、水性ソルに有機溶媒を添加することによって容易に得ることが出来る。混合溶媒中の有機溶媒の濃度は、水100重量部に対して100重量部以上が好ましく、より好適には150重量部以上が好ましい。但し、余りに多量の高価な有機溶媒を添加することは経済的に好ましくない。また、有機溶媒量が100重量部未満であると、脱水効率が低下する傾向にあり好ましくない。

【0012】上記混合溶媒からなるソルの脱水に使用するバーベーバレーション膜（以下、PV膜と略す）としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）膜、PV（ポリビニルアルコール）膜およびキトサンなどの天然多糖類膜が好ましいが、上記ソルの脱水が可能であれば、これらに限定されるものではない。

【0013】本発明に使用するPV膜は、直列に複数配列したり、あるいは、また、混合溶媒を循環処理したり

3

することによって、脱水効率を向上することが容易に可能である。

【0014】上述の方法に従って製造されたオルガノゾルの安定性が良くないと予想される場合には、予め、低濃度の酸化物ゾルを製造し、PVA膜によって有機溶媒置換した後、濃縮することもできる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例により、更に具体的に説明する。

実施例 1

水性シリカゾル（シリカ濃度40.2重量%、平均粒子径15nm）1000gとエチルアルコール（純度99%）1600gとを十分に混合した後、PVA膜を使用した脱水用PVAセパレーターにて処理した結果、シリカ濃度20.0重量%、水分濃度0.9重量%のオルガノシリカゾル2010gを得た。

【0016】実施例 2

水性シリカゾル（シリカ濃度45.1重量%、平均粒子径15nm）1000gとイソプロピルアルコール1800gとを十分に混合した後、PVA膜を使用した脱水用PVAセパレーターにて処理した結果、シリカ濃度20.0重量%、水分濃度0.8重量%のオルガノシリカゾル2250gを得た。

【0017】実施例 3

水性シリカゾル（シリカ濃度49.5重量%、平均粒子径30nm）1000gとエチルアルコール（純度99%）2000gとを十分に混合した後、PVA膜を使用した脱水用PVAセパレーターにて処理した結果、シリカ濃度20.1重量%、水分濃度0.4重量%のオルガノシリカゾル2460gを得た。

【0018】実施例 4

蒸留水2000gに5%HCl 250gを攪拌しながら添加、95℃に加熱後、高純度金属Al粉末50gを徐々に投入しAl₂O₃換算約2.5重量%の水性ゾルを製造した。このゾル1000gとエチルアルコール（純度99%）1600gとを十分に混合した後、PVA膜を使用した脱水用PVAセバ

4

レーターにて処理した結果、Al₂O₃濃度2重量%、水分濃度0.8重量%のオルガノアルミナゾル1200gを得た。

【0019】比較例 1

水性シリカゾル（シリカ濃度40.2重量%、平均粒子径15nm）1000gとエチルアルコール（純度99%）1000gとを十分に混合した後、5Lのエバボレーター用ナス型フラスコに移液し、加温して、蒸留操作を行ない、徐々に水分除去を行なった。この際、フラスコ内の液面を一定に保ちながら、新たにエチルアルコール600gを適宜補給した。所定の液量に到達した時点で加温を終了し、シリカ濃度20.2重量%のオルガノシリカゾルを得ることができたが、水分含有量は4.3重量%と高かった。

【0020】比較例 2

水性シリカゾル（シリカ濃度20.2重量%、平均粒子径15nm）1000gとエチルアルコール（純度99%）1000gとを十分に混合した後、限外ろ過膜（分画分子量20,000）にて母液を循環しながら処理した。透過液量が1000gになった時点で再びエチルアルコール1000gを母液に添加、混合して、更に限外ろ過を行なった。この操作を更に3回繰返したが、得られたオルガノゾルの水分量は6.5重量%と高く、しかも、エチルアルコールの使用量が結果的に大であった。

【0021】なお、ゾル中の酸化物濃度は灼熱減量法(1,000℃)により、また、酸化物コロイド粒子の平均粒子径はBET比表面積換算法により、また、水分はカルフィッシュ法によって測定した。

【0022】

【発明の効果】本発明において、バーベーバレーション膜を用いることにより、水と有機溶媒の分離が容易かつ効率的ででき、水分含有量の極めて少ないオルガノゾルの製造を可能とした。